

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Nd(Ba,Sr)(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$

Кислороддефицитные двойные перовскиты типа $LnBa(Me',Me'',Me''')_2O_{5+\delta}$ ($Ln = Y$, редкоземельный элемент (РЗЭ), $Me', Me'', Me''' = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) обладают комплексом уникальных свойств, в связи с чем представляют интерес в качестве основы для разработки новых полупроводниковых электродных материалов для твердооксидных топливных элементов [1], полупроводниковых химических сенсоров газов [2], катализаторов окисления углеводородов [3], высокотемпературных термоэлектриков [4].

Функциональные характеристики этих материалов могут быть существенно улучшены при изо- или гетеровалентном замещении катионов в их структуре, вследствие чего разработка методов химической модификации слоистых перовскитных оксидов является актуальной задачей, представляющей большое научное и практическое значение.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния частичного замещения бария стронцием на структуру и электропроводность твердых растворов на основе $NdBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$.

В работе керамическим методом из Nd_2O_3 (НО-Л), $BaCO_3$ (ч.), $SrCO_3$ (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) на воздухе в течение 40 ч при 1173 К проведен синтез твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$), в интервале температур 1223–1273 К в течение 18 ч спечена керамика, определены параметры кристаллической структуры твердых растворов и четырехконтактным методом изучена электропроводность спеченной керамики.

Полученные образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа, были однофазными и имели тетрагональную структуру (пространственная группа симметрии $P4/mmm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$, $c = 7,707 - 7,717 \text{ \AA}$, которые несколько уменьшались с ростом x . Кажущаяся плотность образцов изменялась в пределах 4,84– 5,62 г/см³, уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием.

Удельная электропроводность (σ) керамики вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый характер, который около 710–735 К изменялся на металлический, что обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода. Величина σ керамики составляла $\approx 7-14 \text{ См/см}$ и $\approx 98-112 \text{ См/см}$ при комнатной температуре и температуре максимума (T^*) соответственно, при этом значения σ образцов возрастали, а T^* – уменьшались при увеличении степени замещения бария стронцием в структуре $NdBaFeCo_{0,5}Co_{0,5}O_{5+\delta}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk, A.I. $YBa(Fe,Co,Cu)_2O_{5+\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk [et al.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур». – 2020. – С. 171–174.
2. Чижова, Е.А. Газочувствительные свойства слоистых феррокупратов лантана (иттрия) – бария / Е.А. Чижова, С.В. Шевченко, А.И. Клындюк // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 146–154.
3. Чижова, Е.А. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе $YBaCuFeO_5$ / Е.А. Чижова [и др.] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Мат. Межд. науч.-техн. конф., 26–28 ноября 2003 г., г. Минск. – Мн.: БГТУ. – 2003. – С. 317–319.
4. Оксидный термоэлектрический материал: пат.16900 Респ. Беларусь, МПК C04B 35/50 Н 01L 35/22 / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова, Н.С. Красуцкая; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а20110855; заявл. 16.06.11; опубл. 28.02.13 // Афіцыйны бюл. / Нац. Цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 1. – С. 84.